

TONER COMPOSITION, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

Patent number: JP2002258523

Publication date: 2002-09-11

Inventor: SUGIURA HIDEKI; SASAKI FUMIHIRO; IWAMOTO YASUTAKA; NAKAI HIROSHI; HIGUCHI HIROTO

Applicant: RICOH CO LTD

Classification:

- **International:** G03G9/08; G03G5/047; G03G5/05; G03G9/087; G03G21/10

- **european:**

Application number: JP20010057401 20010301

Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002258523

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner composition which hardly gives rise to filming on a photoreceptor surface, is extremely little in the wear of the photoreceptor surface in removing toners by cleaning in spite of the occurrence of the filming, hardly flaws the photoreceptor surface and does not damage the photoreceptor, the electrophotographic photoreceptor and an image forming method using the same.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor which has a charge transfer layer containing a toner composition containing hydrophobic inorganic particulates of ≤ 100 nm in primary particle size of at least 0.05 to 3.0 wt.% of the weight of the toners as a post treating agent in the toners containing the particles having a volume average grain size of $\leq 15 \mu\text{m}$, average circularity of ≥ 0.93 by circularity distribution and the circularity in a range of <0.93 at ≥ 1 to ≤ 30 number % and at least charge transfer material(CTM) and polycarbonate (R) of $\geq 10,000$ to $\leq 70,000$ in viscosity average molecular weight and has a composition ratio (CTM/R) of $\geq 4/10$ to $\leq 10/10$ by weight is used.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-258523

(P2002-258523A)

(43)公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51)Int.Cl. G 0 3 G	9/08	識別記号 3 7 4	F I G 0 3 G	9/08	3 7 4	2 H 0 0 6 2 H 0 6 8	データー(参考) 2 H 1 3 4
		3 7 5			3 7 5		
	5/047			5/047			
	5/05	1 0 1		5/05	1 0 1		
			審査請求 未請求 請求項の数26 OL (全 24 頁)				最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-57401(P2001-57401)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(22)出願日 平成13年3月1日 (2001.3.1)

(72)発明者 杉浦 英樹

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 佐々木 文浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 トナー組成物、電子写真感光体、およびこれらを用いた画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 感光体面でのフィルミングを起こしにくくし、フィルミングが発生しても、クリーニング除去の際の感光体面の減耗が極めて少なく、傷が付きにくく、感光体を痛めることのないトナー組成物、電子写真感光体、およびこれらを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 体積平均粒径が15μm以下で、円形度分布による平均円形度が0.93以上であり、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下で含有し、個数頻度(%)のピークが円形度0.93以上のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも0.05～3.0wt%の一次粒子径が100nm以下の疎水性無機微粒子を含有するトナー組成物と、少なくとも電荷移動物質(CTM)と粘度平均分子量が1万以上7万以下のポリカーボネート(R)とを含有する電荷移動層を有し、組成比(CTM/R)が重量比で4/10以上10/10以下の電子写真感光体を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 体積平均粒径が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、円形度分布による平均円形度が0.93以上であり、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下で含有し、個数頻度(%)のピークが円形度0.93以上のトナーに、後処理剤として当該トナーに対して少なくとも0.05~3.0wt%の一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の疎水性無機微粒子を含有することを特徴とするトナー組成物。

【請求項2】 前記疎水性無機微粒子によるトナーの被覆率は20%~170%とすることを特徴とする請求項1項に記載のトナー組成物。

【請求項3】 前記後処理剤は、少なくとも2種類以上の一一次粒径の異なる疎水性無機微粒子を含有することを特徴とする請求項1または2項に記載のトナー組成物。

【請求項4】 前記疎水性無機微粒子は、シリカ、酸化チタンおよびアルミナの少なくとも1つから選択されることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のトナー組成物。

【請求項5】 前記後処理剤は、少なくともシリコーンオイルおよびヘキサメチルジシラザンの少なくとも1つで処理された疎水性無機微粒子を含有することを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のトナー組成物。

【請求項6】 凝集度は5~70%の範囲にあることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のトナー組成物。

【請求項7】 エポキシ樹脂、2価フェノール、および2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂の少なくとも1つの結着樹脂を含有することを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載のトナー組成物。

【請求項8】 少なくとも電荷移動物質(CTM)と粘度平均分子量が1万以上7万以下のポリカーボネート(R)とを含有する電荷移動層を有し、組成比(CTM/R)が重量比で4/10以上10/10以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項9】 前記感光体は、少なくとも導電性基板、電荷発生層および電荷移動層を含有する機能分離型感光体であり、該電荷移動層のイオン化ポテンシャルは5.2eV~6.2eVであることを特徴とする請求項8項に記載の電子写真感光体。

【請求項10】 前記感光体表面の純水に対する接触角は、85°以上であることを特徴とする請求項8または9項に記載の電子写真感光体。

【請求項11】 前記感光体の電荷移動層膜厚は、10~35 μm であることを特徴とする請求項8から10のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項12】 請求項1から7のいずれか1項に記載

のトナー組成物と請求項8から11のいずれか1項に記載の電子写真感光体とを用いた画像形成方法。

【請求項13】 前記電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナー組成物をブラシおよび弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程をさらに有することを特徴とする請求項12項に記載の画像形成方法。

【請求項14】 少なくとも前記電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーを該感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を有することを特徴とする請求項12項に記載の画像形成方法。

【請求項15】 反転現像法による現像を行うことを特徴する請求項14項に記載の画像形成方法。

【請求項16】 体積平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ で、円形度分布による平均円形度が0.93以上であり、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下で含有し、個数頻度(%)のピークが円形度0.93以上のトナーに、後処理剤として当該トナーに対して少なくとも0.05~2.0wt%の一次粒子の平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の疎水性無機微粒子を含有することを特徴とするトナー組成物。

【請求項17】 前記疎水性無機微粒子によるトナーの被覆率は30%~150%とすることを特徴とする請求項16項に記載のトナー組成物。

【請求項18】 前記後処理剤は、少なくとも2種類以上の一一次粒径の異なる疎水性無機微粒子を含有することを特徴とする請求項15または16項に記載のトナー組成物。

【請求項19】 前記後処理剤は、シリカ、酸化チタンおよびアルミナの少なくとも1つから選択された粒子を含有することを特徴とする請求項15から17のいずれか1項に記載のトナー組成物。

【請求項20】 前記後処理剤は、シリコーンオイルおよびヘキサメチルジシラザンの少なくとも1つで処理された疎水性無機微粒子を含有することを特徴とする請求項15から18のいずれか1項に記載のトナー組成物。

【請求項21】 自身の回転方向に対してカウンタ方向にクリーニングブレードを当接させたクリーニング手段を有する画像形成装置で使用される電子写真感光体であって、当該感光体は表面摩擦係数が1.5以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項22】 前記感光体の最表面層には、シリコンオイルがバインダー樹脂に対して0.05~5重量%含有されていることを特徴とする請求項21項に記載の電子写真感光体。

【請求項23】 前記感光体の最表面層には、シリコンオイルとフッ素系界面活性剤とが含有されていることを特徴とする請求項21または22項に記載の電子写真感光体。

【請求項24】 請求項16から20のいずれか1項に記載のトナー組成物と、請求項21から23のいずれか1項に記載の電子写真感光体とを用いた画像形成方法。

【請求項25】 少なくとも前記電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残するトナーをブラシおよび該感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を有することを特徴とする請求項24項に記載の画像形成方法。

【請求項26】 少なくとも前記電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残するトナーを該感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を有し、現像の方法として反転現像方法を採用することを特徴とする請求項24または25項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプリンタ、複写機、軽印刷機等に用いられるトナー組成物、電子写真感光体、およびこれらを用いた画像形成方法に関し、特に、感光体面にトナー等のフィルミングを起こしにくくし、フィルミングが発生した場合であっても、クリーニング除去の際の感光体面の減耗が極めて少なく、傷が付きにくく、感光体を痛めることのない、高画質な画像を得るためにトナー組成物、電子写真感光体、およびこれらを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、簡便で高画質の画像が得られる電子写真方式が多く採用されている。このため技術開発競争が激しく、電子写真関連技術の性能向上も著しい。特に、電子写真方式に使用される感光体として、低価格で生産性が高く、無公害であるといった種々の利点を有する有機系の感光材料を用いた画像形成装置が一般に普及している。

【0003】電子写真方式は、例えば米国特許第2297691号明細書、特公昭49-23910号公報および特公昭43-24748号公報などに記載されている。これらの公報にも記載されているように、一般に、光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などにトナー粉像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着し、コピー画像を得る。電気的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた現像剤を用いる液体現像方式と、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などのように天然または合成樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散したトナーを用いる乾式現像方式があり、その取り扱いの容易さから、近年乾式現像方式が広く使用されている。

【0004】有機系の電子写真感光体としては、ポリビ

ニルカルバゾール(PVK)に代表される光導電性樹脂、PVK-TNF(2、4、7-トリニトロフルオレン)に代表される電荷移動錯体、フタロシアニンバインダーに代表される顔料分散系、電荷発生物質と電荷移動物質(CTM)とを組み合わせて用いる機能分離型の感光体等が知られている。この中でも、特に機能分離型の感光体が注目されている。この機能分離型の感光体には、高感度で、高速応答性を有し、高い削れ耐久性を有することなどが要求される。

【0005】しかし、支持体上に電荷発生層および電荷移動層を順次積層した従来の感光体は、低分子の電荷移動物質を高分子の樹脂バインダーで結着することにより形成している。従って、機械的強度特性と電子写真的特性とを両立させることができずしも十分ではなかった。その結果、感度の高い組成では、感光体の反復使用時に、クリーニングブラシおよび/またはクリーニングブレード、トナーあるいはトナーに外添している無機微粒子等との摩擦等によって感光体表面に傷が生じたり、表面が摩耗してしまうこともあった。また、摩耗性の高い組成では、感度が低かったり、残留電位が上昇してしまうことがあるなど、電子写真的特性を満足させることが極めて難しかった。

【0006】このような問題点に対して、例えば、特開昭60-12551号公報に開示された従来技術では、摩擦による傷の発生およびCTMの耐コロナ性を改良するために、CTLを多層化し、最深電荷移動層(CTL-1)中のCTM配合量をCTM-2よりも多くしている。特開昭60-143346号公報に開示された従来技術では、摩擦による傷の発生およびCTMの耐コロナ性を改良するために、CTLを電荷移動可能な中間層を介して2層に分け、CTL-2のCTM/RをCTL-1よりも小さくしている。特開平1-267551号公報に開示された従来技術では、摩耗による削れ耐久性を改良し、感度の優れた感光体を提供するために、CTLの膜厚を2.5μm以上にしている。特開昭63-40159号公報に開示された従来技術では、クラックを生じにくくするため、平均分子量が3万以上のビスフェノールZポリカーボネート樹脂を用いている。また高速応答性を有する電荷移動物質として、特開昭58-198043号公報、特開平1-77839号公報、および特公昭58-32372号公報に開示された従来技術では、高速応答性を有する各種構造の電荷移動物質が提案されている。しかし、これらの提案は、前記した感度の問題、高速応答性の問題および耐摩耗性の問題を充分に満足しているとは言えない。近年、特に、高感度、高速応答性を維持しながら、さらに耐摩耗性をあげるという要望が高まっている。

【0007】また、高画質でありしかも高耐久性であるためには、電子写真感光体は、初期性能がよく、しかも性能劣化の非常に少ないものである必要がある。しか

し、感光体としての初期性能がよく高解像度で高感度のものは、一般に、用いる感光性物質の膜強度あるいは硬度が低い傾向がある。従って、高解像度性および高感度性を持続させためには、感光体に用いる材料が長期の使用にも変質しないことのほかに、感光体表面にトナー、紙分等のフィルミング要因物質が付着しフィルミングを起こさないが求められる。さらに、これらの表面付着物を除去するクリーニング等の操作により、感光体が摩耗したり傷がついたりしにくくとも求められる。

【0008】また、近年、電子写真感光体は、環境への配慮のために、長期に渡って繰り返し使用されることが多くなってきてている。従って、高画質でありしかも高耐久性であるためには、用いられる感光体の初期性能がよく、しかも帶電、露光、現像、転写、クリーニング、除電の長期にわたって反復使用される際の性能劣化が非常に少ない必要がある。つまり、繰り返しの使用においても安定した画像を得るために、電子写真感光体は、耐摩耗性等の機械的強度や、トナーや紙粉などの付着の防止性などの要求レベルがますます高いものとなってきている。

【0009】上記欠点を解決するために感光体の最表面層である電荷移動層の物質を規定（特開平5-158248号公報、特開平10-319804号公報）やクリーニングブレードの材質規定（特開平3-20768号公報）などにより、感光体削れは改善されているもの、近年の省エネ化による低温定着可能なトナーに使用した場合、フィルミングが発生し十分とは言えなかった。

【0010】まとめると、これらの要求は感光体単体の改良のみでは達成することが困難であるため、トナー、トナー用外添剤、クリーニングプロセス等を総合的に検討する必要があるが、現在このような要求を満たす技術はなく、大きな問題となっていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、感光体面にトナー等のフィルミングを起こしにくくし、フィルミングが発生した場合であっても、クリーニング除去の際の感光体面の減耗が極めて少なく、傷が付きにくく、感光体を痛めることのない、高画質な画像を得るためのトナー組成物、電子写真感光体、およびこれらを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、請求項1記載のトナー組成物の発明は、体積平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下で、円形度分布による平均円形度が0.93以上であり、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下で含有し、個数頻度(%)のピークが円形度0.93以上のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも0.05~3.0wt%の一次粒子径が 100nm 以下の疎水性無機微粒

子を添加したことを特徴とする。

【0013】請求項2記載の発明は、請求項1のトナー組成物において、疎水性無機微粒子による被覆率は20%~170%であることを特徴とする。

【0014】請求項3記載の発明は、請求項1または2のトナー組成物において、後処理剤は、少なくとも2種類以上の一次粒径の異なる疎水性無機微粒子を含有することを特徴とする。

【0015】請求項4記載の発明は、請求項1から3のいずれか1のトナー組成物において、疎水性無機微粒子は、シリカ、酸化チタンおよびアルミナの少なくとも1つであることを特徴とする。

【0016】請求項5記載の発明は、請求項1から4のいずれか1のトナー組成物において、疎水性無機微粒子は、少なくともシリコーンオイルおよびヘキサメチルジシラザンで処理されたものであることを特徴とする。

【0017】請求項6記載の発明は、請求項1から5のいずれか1のトナー組成物において、凝集度は5~70%の範囲にあることを特徴とする。

【0018】請求項7記載の発明は、請求項1から6のいずれか1のトナー組成物において、トナーの結着樹脂が、少なくともエポキシ樹脂、2価フェノール、および2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることを特徴とする。

【0019】請求項8記載の電子写真感光体の発明は、少なくとも電荷移動物質（CTM）と粘度平均分子量が1万以上7万以下のポリカーボネート（R）とを含有する電荷移動層を有し、組成比（CTM/R）が重量比で4/10以上10/10以下であることを特徴とする。

【0020】請求項9記載の発明は、請求項8の電子写真感光体において、感光体は少なくとも導電性基板、電荷発生層および電荷移動層を含有する機能分離型感光体であり、電荷移動層のイオン化ポテンシャルは5.2eV~6.2eVであることを特徴とする。

【0021】請求項10記載の発明は、請求項8または9の電子写真感光体において、感光体表面の純水に対する接触角は、85°以上であることを特徴とする。

【0022】請求項11記載の発明は、請求項8から10のいずれか1の電子写真感光体において、感光体の電荷移動層膜厚は、10~35μmであることを特徴とする。

【0023】請求項12記載の画像形成方法の発明は、請求項1から7のいずれか1のトナー組成物と請求項8から11のいずれか1の電子写真感光体とを用いることを特徴とする。

【0024】請求項13記載の発明は、請求項12の画像形成方法において、少なくとも電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留す

るトナー組成物をブラシおよび弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を有することを特徴とする。

【0025】請求項14記載の発明は、請求項12の画像形成方法において、電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーを感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程をさらに有することを特徴とする。

【0026】請求項15記載の発明は、請求項14の画像形成方法において、反転現像法による現像を行うことを特徴する。

【0027】請求項16記載のトナー組成物の発明は、体積平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ で、円形度分布による平均円形度が0.93以上であり、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下で含有し、個数頻度のピークが円形度0.93以上のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも0.05~2.0wt%の一次粒子の平均粒子径が 100 nm 以下の疎水性無機微粒子を含有することを特徴とする。

【0028】請求項17記載の発明は、請求項16のトナー組成物において、疎水性無機微粒子によるトナーの被覆率は30%~150%であることを特徴とする。

【0029】請求項18記載の発明は、請求項15または16のトナー組成物において、後処理剤は、少なくとも2種類以上的一次粒径の異なる疎水性無機微粒子を含有することを特徴とする。

【0030】請求項19記載の発明は、請求項15から17のいずれか1のトナー組成物において、疎水性無機微粒子は、少なくともシリカ、酸化チタンおよびアルミナの少なくとも1つであることを特徴とする。

【0031】請求項20記載の発明は、請求項15から18のいずれか1のトナー組成物において、疎水性無機微粒子は、シリコーンオイルおよびヘキサメチルジシラザンの少なくとも1つで処理されていることを特徴とする。

【0032】請求項21記載の電子写真感光体の発明は、回転方向に対してカウンター方向にクリーニングブレードを当接させたクリーニング手段を有する画像形成装置で使用され、表面摩擦係数が1.5以下であることを特徴とする。

【0033】請求項22記載の発明は、請求項21の電子写真感光体において、最表面層は、シリコンオイルがバインダー樹脂に対して0.05~5重量%含有することを特徴とする。

【0034】請求項23記載の発明は、請求項21または22の電子写真感光体において、最表面層は、シリコンオイルとフッ素系界面活性剤とが含有することを特徴とする。

【0035】請求項24記載の画像形成方法の発明は、請求項16から20のいずれか1のトナー組成物と、請

求項21から23のいずれか1の電子写真感光体とを用いることを特徴とする。

【0036】請求項25記載の発明は、請求項24の画像形成方法において、電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーをブラシおよび感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程をさらに有することを特徴とする。

【0037】請求項26記載の発明は、請求項24または25の画像形成方法において、電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーを感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程をさらに有し、現像の方法として反転現像方法を採用することを特徴とする。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るトナー組成物、電子写真感光体、および画像形成方法を、実施の形態によって詳細に説明する。このトナー組成物、電子写真感光体、および画像形成方法は、以下のいずれかのもの・方法を採用する。

【0039】(トナー組成物)

(1) 体積平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、円形度分布による平均円形度が0.93以上であり、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下で含有し、個数頻度(%)のピークが円形度0.93以上のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも0.05~3.0wt%の一次粒子径が 100 nm 以下の疎水性無機微粒子を含有するトナー組成物。

(2) (1)でのトナーの疎水性無機微粒子による被覆率は20%~170%とするトナー組成物。

(3) (1)~(2)のいずれかの後処理剤が少なくとも2種類以上的一次粒径の異なる疎水性無機微粒子を含有するトナー組成物。すなわち、このトナー組成物は、2種類以上的一次粒径の異なる疎水性無機微粒子を後処理剤として含有する。

(4) (1)~(3)のいずれかの疎水性無機微粒子をシリカ、酸化チタンおよびアルミナの少なくとも1つから選択したトナー組成物。すなわち、このトナー組成物は、シリカ、酸化チタンおよびアルミナの少なくとも1つを含有する。

(5) (1)~(4)のいずれかの疎水性無機微粒子は少なくともシリコーンオイルまたはヘキサメチルジシラザンのいずれか1で処理されたトナー組成物。

(6) (1)~(5)のいずれかのトナー(またはトナー組成物)の凝集度が5~70%の範囲にあるトナー組成物。

(7) (1)~(6)のいずれかのトナーの結着樹脂が、少なくともエポキシ樹脂、2価フェノール、および2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいは

そのグリシジルエーテルを反応して合成された主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることトナー組成物。

【0040】(8) 体積平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ で、円形度分布による平均円形度が0.93以上であり、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下で含有し、個数頻度のピークが円形度0.93以上のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも0.05~2.0wt%の一次粒子の平均粒子径が 100 nm 以下の疎水性無機微粒子を含有するトナー組成物。

(9) (8) の疎水性無機微粒子によるトナーの被覆率が30%~150%であるトナー組成物。

(10) (8)~(9) のいずれかの後処理剤が少なくとも2種類以上の一次粒径の異なる疎水性無機微粒子を含有するトナー組成物。

(11) (8)~(10) のいずれかの疎水性無機微粒子が少なくともシリカ、酸化チタンおよびアルミナの少なくとも1つから選択されたトナー組成物。

(12) (8)~(11) のいずれかの疎水性無機微粒子がシリコーンオイルおよびヘキサメチルジシラザンの少なくとも1つで処理されたものを採用するトナー組成物。

【0041】(電子写真感光体)

(13) 少なくとも電荷移動物質(CTM)と粘度平均分子量が1万以上7万以下のポリカーボネート(R)とを含有する電荷移動層を有し、組成比(CTM/R)が重量比で4/10以上10/10以下である電子写真感光体。

(14) (13) の感光体で、少なくとも導電性基板、電荷発生層および電荷移動層を含有する機能分離型感光体であり、電荷移動層のイオン化ポテンシャルは5.2eV~6.2eVであること電子写真感光体。

(15) (13)~(14) のいずれかの感光体表面の純水に対する接触角が85°以上である電子写真感光体。

(16) (13)~(15) のいずれかの感光体の電荷移動層膜厚が $10\sim35\text{ }\mu\text{m}$ である電子写真感光体。

【0042】(17) 回転方向に対してカウンタ方向にクリーニングブレードを当接させたクリーニング手段を有する画像形成装置で使用され、表面摩擦係数が1.5以下である電子写真感光体。

(18) (17) の最表面層が、シリコンオイルがバインダー樹脂に対して0.05~5重量%含有する電子写真感光体。

(19) (17)~(18) のいずれかの最表面層がシリコンオイルとフッ素系界面活性剤とを含有する電子写真感光体。

【0043】(画像形成方法)

(20) (1)~(7) のいずれかのトナー組成物と(13)~(16) のいずれかの電子写真感光体とを用

いる画像形成方法。

(21) (20) で少なくとも電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナー組成物をブラシおよび弹性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を有する画像形成方法。

(22) (20)~(21) のいずれかで、電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーを感光体に対してカウンタ方向で当接した弹性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程をさらに有する画像形成方法。

(23) (22) で、反転現像法による現像を行う画像形成方法。

【0044】(24) (8)~(12) のいずれかのトナー組成物と、(17)~(19) のいずれかの電子写真感光体とを用いる画像形成方法。

(25) (24) で、電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーをブラシおよび感光体に対してカウンタ方向で当接した弹性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程をさらに有する画像形成方法。

(26) (24)~(25) のいずれかで、電子写真感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーを感光体に対してカウンタ方向で当接した弹性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程をさらに有し、現像の方法として反転現像方法を採用する画像形成方法。

【0045】従来、感光体表面の減耗を少なくし、かつ高画質が得られ高寿命な感光体を提供しようとすると、前記したように、トナーや紙粉等によるフィルミングが発生しやすい問題があった。そこで発明者等は、低減耗性、高画質性および高寿命性を有し、フィルミングが発生しにくい感光体とトナーを開発し、これらを用いた画像形成方法・システムを鋭意検討した。その結果、発明者等は、高感度で高速応答性、高耐久性を有する電子写真感光体と、適度の対感光体摩耗性を持つ現像剤(トナー組成物)を開発し、これらを用い、さらにクリーニングプロセスを組み合わせた上記問題点を解決する極めて優れた特性を有す画像形成方法を開発した。すなわち、前記したトナー組成物、電子写真感光体を開発し、また、これらを用いた画像形成方法を開発した。より詳しくは、以下のようなトナー組成物、電子写真感光体および画像形成方法を開発した。

【0046】(トナー化合物) 本発明による第1のトナー組成物は、体積平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下のトナーで、後処理剤としてトナーに対して0.05~3.0wt%の疎水性無機微粒子(一次粒子の平均粒子径が 100 nm 以下)を含有する。このトナー組成物では、疎水性無機微粒子が適度に感光体表面を摩耗させ、感光体の極表面のフルミング要因物質を除去するため、フィルミングの発生を防止することが可能となる。ここで、疎水性無機

微粒子が0.05wt%未満しか添加しないと、十分な摩耗性を得られない。また、3.0wt%より多く添加すると、無機微粒子の影響による画質低下や、無機微粒子そのものの影響によるフィルミング等が発生するため、好ましくない。体積平均粒径1.5μm以下のトナーを用いることで、高画質な画像を形成する。一次粒径100nm以下の疎水性無機微粒子を用いることで、感光体に傷つけてしまうといった弊害を防ぎ、環境安定性の優れ、良好な摩耗性および帶電特性を実現できた。

【0047】また、トナーの円形度を制御し、トナー表面に外添剤が均一に外添されやすくし、凝集度やトナー粒子と外添剤との接触状態をコントロールすることで、感光体に対する摩耗性を一定にし、かつ摩擦帶電量や帶電速度の低下を防止することができる。具体的には、円

$$f (\%) = \sum (\sqrt{3} / 2\pi \times (D \cdot \rho_t) / (d \cdot \rho_s) \times C \times 100)$$

... (1)

(式中、疎水性無機微粒子の粒径をd、トナーの粒径をDとし、 ρ_t 、 ρ_s はそれぞれトナー、疎水性無機微粒子の真比重である。またCは疎水性無機微粒子/トナーの重量比である。疎水性無機微粒子が数種類ある場合はそれらの和が被覆率となる。)

【0050】また、疎水性無機微粒子として、少なくとも2種類以上の一次粒径の異なる無機微粒子を採用することで、流動性が優れ、かつ適度な摩耗性のあるトナー組成物として機能させることができる。大粒径の無機微粒子は、経時の摩擦帶電の攪拌等によるトナー表面への無機微粒子の埋め込みを防止し、小粒径の無機微粒子によってトナー表面の被覆率があがり適切な流動性を現像剤に与え、現像時に、潜像に対する忠実再現性や現像量を確保できる。また現像剤保存時のトナーの凝集、固化を防止する事ができる。

【0051】また、疎水性無機微粒子として、シリカ、酸化チタンおよびアルミナのいずれか1つを採用する、または少なくとも1つを採用することで、適度な摩耗性のある、帶電安定性の優れたトナーとして機能させることができる。

【0052】また、疎水性無機微粒子として、少なくともシリコーンオイルまたはヘキサメチルジシラザンで処理されたものを採用することで、耐感光体摩耗性と環境安定性の優れ、「文字の中抜け」等の画像欠陥の少ない高画質な画像を得ることができる。

【0053】また、トナー（またはトナー組成物）の凝集度を5~70%の範囲とすることで、より高画質でかつ、耐感光体摩耗性、トナー補給性の優れたトナーとして機能させることができる。

【0054】また、トナー組成物に、

- a) エポキシ樹脂、
- b) 2価フェノール、
- c) 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主

形度分布による平均円形度を0.93以上とし、円形度が0.93未満の範囲にある粒子を1以上30個数%以下含有し、個数頻度(%)のピークが円形度0.93以上のトナーを好ましく用いる。

【0048】また、トナーの疎水性無機微粒子による被覆率を20%~170%、より好ましくは30%~150%、より好ましくは50%~120%とすることで、適度な耐感光体摩耗性と高画質な画像を提供できる。この範囲より小さい被覆率とすると「文字の中抜け」の目立つ画像等となりやすくなるため好ましくない。また、この範囲より大きい被覆率とすると、感光体に対する摩耗性が大きくなりすぎる傾向があるため好ましくない。

【0049】ここで、被覆率fは、下記一般式(1)で算出するものとする。

$$f (\%) = \sum (\sqrt{3} / 2\pi \times (D \cdot \rho_t) / (d \cdot \rho_s) \times C \times 100)$$

... (1)

鎖にポリオキシアルキレン部をするポリオール樹脂の少なくとも1つを結着樹脂として採用することで、感光体に対する適度な摩耗性を維持することができる。

【0055】本発明による第2のトナー組成物は、体積平均粒径1.0μm以下のトナーに、後処理剤としてトナーに対して0.05~2.0wt%の疎水性無機微粒子（一次粒子の平均粒子径が100nm以下）を含有する。このトナー組成物では、疎水性無機微粒子が適度に感光体表面を摩耗させ、感光体の極表面のフルミング要因物質を除去するため、フィルミング効果的に防止できる。ここで、疎水性無機微粒子を0.05wt%未満しか添加しないと、摩耗性を十分發揮せず、また2.0wt%より多く添加すると、無機微粒子の影響による画質低下や、無機微粒子そのものの影響によるフィルミング等が発生してしまうため好ましくない。また、体積平均粒径1.0μm以下のトナーを用いることで高画質な画像を形成することができる。一次粒径100nm以下の疎水性無機微粒子を用いることで、無機微粒子自身のフィルミング等の弊害を防ぎ、環境安定性の優れた摩耗性、帶電特性を実現する。

【0056】このように、トナーアイド平均粒径を1.0μm以下とすることで、細線再現性に優れた高画質な画像を得ることが可能となった。ここで、トナーアイド平均粒径の測定は、種々の方法によって測定可能であるが、本発明では米国コールター・エレクトロニクス社製のコールターカウンターTAIIを用いた。

【0057】また、第1のトナー組成物と同様にトナーの円形度を制御することが好ましい。

【0058】また、トナーの疎水性無機微粒子による被覆率を30%~150%とすることで、より高画質な画像を提供できる。この範囲より小さいと「文字の中抜け」の目立つ画像等となりやすくなるため好ましくない。またこの範囲より大きいと、感光体に対する摩耗性が大きくなりすぎる傾向があるため好ましくない。なお、被覆率

は、前記したように算出する。

【0059】また、前記同様に、疎水性無機微粒子とし
て少なくとも2種類以上の一次粒径の異なる無機微粒子
を採用することが好ましい。また、前記同様に、シリ
カ、酸化チタン、およびアルミナから選択された疎水性
無機微粒子を少なくとも1種含有することが好ましい。
また、前記同様に、少なくともシリコーンオイルまたは
ヘキサメチルジシラザンで処理された疎水性無機微粒子
を採用することが好ましい。

【0060】(電子写真感光体) 本発明による第1の電子
写真感光体は、電荷移動層(CTL)を有する。当該
電荷移動層のバインダー樹脂としてはポリカーボネート
を採用する。これにより、高い耐摩耗性が得られる。従
って、電荷移動物質に対してポリカーボネートの組成比
を高くすると、極めて高い耐摩耗性が得られる。しかし、
この組成比を高くしそうると、必要な電気的特性、
CGIからの電荷注入性、CTL内での電荷移動性、つまり
高速応答性などが得られず、また、残留電位の上昇
も著しいものとなってしまう。また、大量の電荷移動物質
(CTM)を含有させると電荷注入性および高速応答性
は得られるが、耐摩耗性が低下してしまう。従って、
電荷移動物質(CTM)とポリカーボネート(R)の組成比
(CTM/R)を4/10以上で10/10以下とする
ことがよいということを見いたしました。

【0061】電荷移動層(CTL)は、厚膜にすると削
れによる帶電性低下を低減することができる。しかし、
この場合、高速応答性が低下してしまう。また、粘度平
均分子量の大きいポリカーボネートを用いてCTLを厚
膜塗工すると均一な膜は得らない。厚膜塗工するため
には、ポリカーボネートの粘度平均分子量を小さくして、
塗工液の固形分濃度を上げる必要があるが、この場
合には耐摩耗性が低下してしまう。そこで、Rの分子量
が1万以上7万以下とすると、削れによる帶電性低下が
少ない厚膜のCTLを塗工できることを見いたしました。特
に、CTM/Rが4/10~10/10とすると、得ら
れるCTLは削れによる帶電性低下が極めて少なくなり、
厚膜に塗工できることが分かった。

【0062】また、本発明に用いる感光体が、少なくとも
導電性基板、電荷発生層および電荷移動層を含有した
機能分離型感光体とし、該電荷移動層のイオン化ポテン
シャルが5.2eV~6.2eVとすることが好ましい。これにより、高感度で、低残留電位と
することができる。ここで、電荷移動層のイオン化ポテンシャルと
は、電荷移動層を構成する組成物の総合として得られる
値をいい、特定の組成物質のイオン化ポテンシャルを言
うものではない。なお、電荷移動層のイオン化ポテンシ
ャルは、電荷移動層の組成物である結着樹脂、電荷移動
物質、その他の添加剤等の組み合わせにより任意に調整
することができる。

【0063】また、電子写真感光体は、感光体表面の純

水に対する接触角が85°以上である低摩擦係数を持つ
ようにすることが好ましい。これにより、感光体の低摩
耗性を実現することができる。

【0064】また、電子写真感光体の電荷移動層の膜厚
を10~35μmにすれば、高速応答性に優れ、高画質
が得られ、削れによる帶電低下の少なくすることができる。

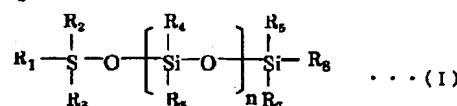
【0065】本発明による第2の電子写真感光体は以下
の特徴を有する。一般に、電子写真感光体の回転方向に
対してトレーリング方向にクリーニングブレードを当接
させてクリーニングする画像形成方法を採用する場合、
現像剤のクリーニング不良を防止するために硬度の大
きなクリーニングブレードを使用する必要がある。このた
め、電子写真感光体へのクリーニングブレードの当接圧
を大きくする必要性などがある。つまり、繰り返し使用
時の電子写真感光体の摩耗量は極めて大きなものとな
ってしまう。従って、電子写真感光体に電子写真感光体の
回転方向に對してカウンター方向にクリーニングブレー
ドを当接させてクリーニングする方式の方が耐摩耗性点
で有利となるわけであるが、本発明者らの検討によ
れば、電子写真感光体の最表面層の表面摩擦係数が1.5
を超えるとクリーニングブレードの反転、ビビリ等の不
都合が生じることが判明した。つまり、本発明電子写真
感光体は最表面層の表面摩擦係数を1.5以下、好ましく
は1.0以下にすることを特徴とする。

【0066】この電子写真感光体の最表面層は、シリコ
ンオイルをバインダー樹脂に対して0.05~5重量
%、好ましくは0.1~2重量%含有することが好ましい。
このような構成をとると、最表面層の表面摩擦係数
の小さい(1.5以下)電子写真感光体を容易に得る
ことができる。電荷移動物質やバインダー樹脂との相溶性
から、シリコンオイルをバインダー樹脂に対して5重量
%を超えて含有せると塗工液が白濁してしまう。また、
バインダー樹脂に対して0.05重量%未満とする
と、表面摩擦係数低減効果を得ることができない。

【0067】本発明で用いられるシリコンオイルとして
は例えば、下記一般式Iで示されるものが挙げられる。

【0068】

【化1】



【0069】式I中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、
R₆、R₇およびR₈はそれぞれメチル、エチルなどの
アルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基または
メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基を示し、他の
置換基やハロゲン原子などで置換されていてもよい。n
は正の整数である。これらの具体例としては、例えばジ
メチルシリコンオイル、メチルフェニル共重合シリコ

ンオイル等がある。

【0070】また、最表面層にシリコンオイルとフッ素界面活性剤を共に含有させてもよい。フッ素系界面活性剤は、単独ではあまり表面摩擦係数低減効果がない。また、シリコンオイル以上に電荷移動物質やバインダー樹脂との相溶性が悪いため、ごく微量しか添加できない。しかし、両者を併用すると、大きな表面摩擦係数低減効果が得られることを見いだした。

【0071】また、フッ素系界面活性剤としては、炭素数2~10のパーフルオロアルキル基を主鎖あるいは側鎖に有する分子量1000から10000のオリゴマーが好ましい。市販品としては、例えばモディバー(日本油脂)、サーフロン(旭硝子)、ディフェンサ(大日本インキ化学)等を使用できる。感光体の最表面層は、これらをバインダー樹脂に対して0.05~2重量%、好ましくは0.1~1重量%の範囲内で含有することが好ましい。バインダー樹脂に対して2重量%を超えて含有させると電荷移動物質やバインダー樹脂との相溶性から塗工液が白濁してしまう。バインダー樹脂に対して0.05重量未満しか含有しないと、表面摩擦係数の低減効果を十分に得ることができない。

【0072】また、電荷移動層の膜厚を10~35μmにすることで、高速応答性に優れ、高画質で、削れによる帶電低下の少ない感光体とすることができるため好ましい。

【0073】(画像形成方法)本発明による画像形成方法は、上述したいずれかのトナー組成物と、上述したいずれかの電子写真感光体を用いた方法である。

【0074】また、少なくとも感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後に、該感光体上に残留するトナーをブラシおよび弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を設ければ、紙粉やフィルミングを有効に除去でき、ドラム傷によるスジ故障を抑制することが可能となる。

【0075】また、少なくとも感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後に、該感光体上に残留するトナーを該感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を設ければ、紙粉やフィルミングをより有効に除去することが可能となる。

【0076】また、少なくとも感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後に、該感光体上に残留するトナーを該感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を有し、かつ前記現像の方法が反転現像であることが、より好ましい。つまり、反転現像では基本的にトナーの電荷と感光体表面の電荷の極性が同一であるため、トナーの付着力はクローン力の影響に比べてファンデアワールス力の寄与が相対的に大きくなる。低摩擦係数の表面は一般に表面エネルギーが小さいため、ファンデアワールス力を低減で

き、反転現像系においては、特に効果的である。

【0077】また、少なくとも感光体上に現像されたトナー像を記録材に転写後に、該感光体上に残留するトナーをブラシおよび該感光体に対してカウンタ方向で当接した弾性体ゴムブレードでクリーニングを行う工程を設ければ、紙粉やフィルミングの発生の防止等の効果を得られる。

【0078】また、電子写真感光体へのクリーニングブレードの当接角を5°~50°、好ましくは10°~30°に設定するとよい。なお、ここでいう表面摩擦係数は電子写真感光体上に現像剤の薄層を設けた後にクリーニングブレードを当接させて測定した値である。以下、さらに詳しく説明する。なお、本発明の特徴点以外は、公知の材料、製法、プロセスなどを採用できる。

【0079】トナーに添加する疎水性無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも、特にシリカ、酸化チタンおよびアルミナが好ましいが、特に限定されない。この粒子の添加量は、トナーに対し0.05から3.0wt%、好ましくは0.3から1.5wt%の範囲とする。さらに好ましくは、日本エアロジル社製、MOX80(平均粒子径、約30nm)、OX50(平均粒子径、約40nm)およびTT600(平均粒子径、約40nm)、出光興産社製、IT-PB(平均粒子径、約40nm)およびIT-PC(平均粒子径、約60nm)、富士チタン工業社製、TAF110A(平均粒子径、約40~50nm)およびTAF510(平均粒子径、約40~50nm)等を用いる。これらの無機微粒子は、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0080】上記した後処理剤を処理(疎水化処理)する疎水化処理剤としては、例えば、シリコーンオイル、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネット系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤等が使用できる。またそれらを組み合わせて用いても良い。具体的には、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、P-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、P-クロルフェニルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリクロル

シラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、アーメタクリルオキシピロビルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン、オクチルートリクロルシラン、デシルートリクロルシラン、ノニルートリクロルシラン、(4-t-プロピルフェニル)-トリクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-トリクロルシラン、ジベンチルージクロルシラン、ジヘキシルージクロルシラン、ジオクチルージクロルシラン、ジノニルージクロルシラン、ジデシルージクロルシラン、ジドデシルージクロルシラン、ジヘキサデシルージクロルシラン、(4-t-ブチルフェニル)-オクチルージクロルシラン、ジオクチルージクロルシラン、ジデセニルージクロルシラン、ジノネニルージクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシリージクロルシラン、ジ-3、3-ジメチルペンチルージクロルシラン、トリヘキシル-クロルシラン、トリオクチル-クロルシラン、トリデシル-クロルシラン、ジオクチル-メチル-クロルシラン、オクチル-ジメチル-クロルシラン、(4-t-プロピルフェニル)-ジエチル-クロルシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等が使用できる。特に、ヘキサメチルジシラザンとシリコーンオイルが、その表面エネルギーが低いために、耐感光体摩耗性と環境安定性の優れた「文字の中抜け」等の画像欠陥の少ない高画質性を付与するため好ましく用いる。

【0081】上記シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル等が使用できる。ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル

ル、アクリル、メタクリル変性シリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル等のシリコーンオイルや、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられるが、特に限定されない。また、25°Cにおける粘度が50~10000c s であることがより好ましい。

【0082】本発明によるトナー組成物としては、これら疎水化処理剤を用いて(疎水化)処理を施された疎水性無機微粒子を採用することが好ましい。なお、メタノール滴定試験で測定された疎水化度が、30~100であることがより望ましい。

【0083】疎水化処理法としては、任意の方法を採用できるが、例えば次のような方法も採用できる。あらかじめ数百°Cのオーブンで充分脱水乾燥した無機微粒子と疎水化処理剤を均一に接触させ、無機微粒子表面に付着させる。付着させるには無機微粒子粉体と疎水化処理剤を回転羽根等の混合機により充分粉体のまま混合させたり、疎水化処理剤が希釈できる比較的低沸点の溶剤により疎水化処理剤を溶解させ、無機微粒子粉体を液中に含浸させ溶剤を除去乾燥させる方法により作成できる。疎水化処理剤の粘度が高い場合には液中で処理するのが好ましい。その後、疎水化処理剤が付着した無機粉体を100°Cから数百°Cのオーブン中で熱処理を施す事により、無機粉体表面の水酸基を用いて金属と疎水化処理剤とのシロキサン結合を形成させたり、疎水化処理剤自身をさらに高分子化、架橋することができる。あらかじめ疎水化処理剤中に酸やアルカリ、金属塩、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート等の触媒を含ませて反応を促進させても良い。ここで疎水化処理剤は、シリコーンオイルであればなお効果が發揮される。また、無機微粒子はシランカップリング剤等の疎水化剤による処理の後にシリコーンオイル処理を行っても良い。あらかじめ疎水化されている無機粉体の方がシリコーンオイルの吸着量は多くなる。

【0084】疎水性無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100nm以下であることが好ましく、特に好ましくは70nm以下のものを用いる。この範囲より大きい粒子では無機微粒子の表面積が少なくなるため、上述したような効果は発揮しにくい。なお、ここでの平均粒径は、数平均の粒子径である。

【0085】無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば(株)大塚電子製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である。しかし、シリコーンオイル処理後の粒子の二次凝集を解離する事は困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合、少なくとも100個以上の無機微粒子を観察

しその長径の平均値を求める。

【0086】前記したように、上記トナー組成物は、少なくとも結着樹脂と着色剤とを有する体積平均粒径1.5μm以下、より好ましくは1.0μm以下の電子写真用トナーにおいて、上記の外添剤が混合されていることを特徴とするものである。ここで、本発明に用いられる現像剤は製法や材料に関しては条件を満たせば公知のものが全て使用可能である。

【0087】このトナー用のバインダー樹脂（結着樹脂）としては、例えば、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリルインデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化バラフィン、バラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0088】さらに、感光体との摩耗親和性を考慮すると、

- a) エポキシ樹脂、
- b) 2価フェノール、
- c) 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部をするポリオール樹脂、の少なくとも1つ、またはすべてを結着樹脂として用いることが好適である。

【0089】ここで、エポキシ樹脂は、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを反応させて得られたものが好ましい。2価フェノールは、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールFがあげられる。また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオ

キサイドおよびこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物があげられる。得られた生成物をエピクロロヒドリンや β メチルエピクロロヒドリンでグリシジルエーテルにしても良い。また、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、pクミルフェノール等の一価フェノールを反応させても良い。

【0090】上記トナー用の着色剤としては公知の染料および顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエロー-レーキ、アンスラザンイエロー-BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ポンマルーンライト、ポンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボ

ンおよびそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

【0091】現像剤としては、必要に応じて帶電制御剤を含有してもよい。帶電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩および、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフト工酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEGVP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0092】荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲が多い。10重量部を越える場合にはトナーの帶電性が大きすぎ、主帶電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0093】また、現像剤に離型性を持たせる為に、製造される現像剤の中にワックスを含有させることができ。前記ワックスは、その融点が40~120°Cのものであり、特に50~110°Cのものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があり、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合がある。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10°C/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0094】本発明に用いることができるワックスとし

ては、例えば固体のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70~150°Cのポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120~150°Cのポリオレフィンが好ましい。

【0095】感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

【0096】トナー粒子は、粉碎法若しくは重合法によって主に製造することができる。その製造方法は、少なくとも結着剤樹脂、主帶電制御剤および顔料（着色剤）を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。ここで、製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは、溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。少なくとも結着剤樹脂、主帶電制御剤および顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

【0097】以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化

点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【0098】以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が5~20μmの現像剤を製造する。

【0099】また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般的の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていくべき。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディグミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0100】また、本発明に用いるトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1~10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20~200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えは尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えはアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハログン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエスチル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル单量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化单量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリ

コーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。また、本発明のトナーはキャリアを使用する2成分系磁性トナーや非磁性トナーとしてだけでなく、キャリアを使用しない1成分系の磁性トナーあるいは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0101】また、本発明のトナーにおいては、トナーの凝縮度を5~70(%)、より好ましくは15~40(%)とするのが望ましい。凝集度の値が5(%)よりも低い場合は、現像ローラー上からトナーが飛散したり、画像に地肌汚れが発生しやすくなる。また、70(%)よりも高い場合には、トナー間の凝集が大きくなりすぎ、流動性低下を引き起こし、特にチャート面積が大きく異なる画像を交互に出力する場合等に、トナー供給が追従できなくなり、画像濃度の低下や画像濃度のムラが発生しやすくなる。また耐感光体摩耗性の点からも好ましくない。

【0102】なお、凝集度の測定方法は以下の様に行なう。測定装置は、ホソカワミクロン社(製)のパウダーテスターを使用し振動台の上に次の手順で附属部品をセットする。

- (イ) バイブロシート
- (ロ) パッキン
- (ハ) スペースリング
- (ニ) フルイ(3種類) 上>中>下
- (ホ) オサエバー

【0103】次にノブナットで固定し、振動台を作動させる。測定条件は次の通りである。

フルイ目開き (上) 75μm

〃 (中) 45μm

〃 (下) 22μm

振巾目盛 1mm

試料採取量 2g

振動時間 10秒

【0104】測定後、次の式(a)~(c)を用いた計算から凝集度を求める。

上段のフルイに残った粉体の重量%×1 … (a)

中段のフルイに残った粉体の重量%×0.6 … (b)

下段のフルイに残った粉体の重量%×0.2 … (c)

【0105】上記3つの計算値の合計をもって凝集度(%)とする。すなわち、下記式2により凝集度を求める。

$$\text{凝集度(%)} = (a) + (b) + (c) \dots (2)$$

【0106】また上記円形度とは、粒子の形状を定量的に表現する簡単な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置FPIA-

1000を用いて測定を行い、以下の方法により得られた値を円形度と定義する。具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固体などを除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~0.5ml加え、さらに測定試料を0.1~0.5g加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で1~3分間分散処理を行い、分散濃度を3000~10000個/ μ lとして、前記装置によりトナーの形状、粒度を測定する。円形度は、下記式(3)により得られるものである。

円形度 $X = L_0 / L \dots (3)$ (L_0 :粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長、 L :粒子の投影像の周囲長)

【0107】また、平均円形度は、上述により得られた円形度の合計を粒子数で割ることにより得られる平均値である。本発明における円形度はトナー形状凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合に1.0を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

【0108】本発明においては、円形度分布における平均円形度が0.93以上、好ましくは0.94以上の範囲であり、円形度が0.93未満、好ましくは0.94未満の範囲にある粒子を1~30個数%含有し、個数頻度(%)のピークが円形度0.93以上、好ましくは0.94以上であることが好ましい。トナーの平均円形度が0.93未満であると、トナー表面に外添剤が均一に外添されにくくなり、凝集性が高くなり、トナー粒子と外添剤との接触状態が十分でなく、感光体に対する均一な摩耗性が得られなくなる。また、円形度が0.93未満の範囲にある粒子の含有量が1個数%未満の場合、同様にクリーニング不良が発生しやすくなり、30個数%を超える場合には均一な耐感光体摩耗性が得られなくなる。

【0109】特に、上記第2のトナー組成物では、添加する無機微粒子を、トナーに対し0.05から2.0wt%、好ましくは0.3から1.5wt%の範囲で添加することが好ましい。

【0110】また、このトナー組成物は、少なくとも結着樹脂と着色剤とを有する体積平均粒径10 μ m以下の電子写真用トナーで、上記の外添剤が該トナーに混合されている事を特徴とするものである。ここで、本発明に用いられる現像剤は製法や材料に関しては公知のものが全て可能である。

【0111】また、トナー組成物に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用してもよい。この磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタ

ン、タンクステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物などが挙げられる。これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 μ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部である。

【0112】このように、本発明の系では、クリーニングプレードの荷重を従来より低荷重にでき、紙粉等の付着も起こらないが、これは感光体層の減耗低下に極めて有利となる。

【0113】上記感光体は導電性支持体を有する。この支持体としては、特に限定されない。例えば、体積抵抗が1010Ωcm以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、チタン、ニッケル、クロム、ニクロム、ハステロイ、パラジウム、マグネシウム、亜鉛、銅、金、白金などの金属、および合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモンなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングまたは樹脂バインダー中に分散して塗工することにより、フィルム上もしくは円筒状のプラスチック、紙などに被覆したもの、前記の金属または金属酸化物または導電性カーボンをフィルム状もしくは円筒状のプラスチック中に分散含有させたもの、またはアルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ニッケル合金、ステンレス合金、チタン合金等の板、およびそれらをD.I.、I.I.、押出し、引き抜き等の工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨等で表面処理した管等を使用することができます。

【0114】電荷発生層は、電荷発生物質のみで作製するか、電荷発生物質を分散または相溶した樹脂層を有する。電荷発生物質としては、特に限定されない。例えば、シーアイピグメントブルー25〔カラーインデックス(CI)21180〕、シーアイピグメントレッド41(CI 21200)、シーアイアッシュレッド52(CI 45100)、シーアイベーシックレッド3(CI 45210)、さらに、ポリフィリン骨格を有するフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクアリック塩顔料、アンスアンサンスロン系顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号公報に記載)、スチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-138229号公報に記載)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-132547号公報に記載)、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報に記載)、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭

54-17734号公報に記載）、カルバゾール骨格を有するトリアゾル顔料（特開昭57-195767号公報、同57-195768号公報に記載）等、さらに、シーアイピグメントブルー16（CI 74100）等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5（CI 73410）、シーアイバットダイ（CI 73030）等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB（バイオレット社製）、インダスレンスカーレットR（バイエル社製）等のペリレン系顔料等の有機顔料を使用することができる。好ましくは金属または無金属フタロシアニン化合物、さらに好ましくはチタニルフタロシアニン、ヒドロキシカリウムフタロシアニンであり、Cu-K α 線に対するブラッギング角2θの27.2°に最大ピークを有するチタニルフタロシアニンを用いる。また、アンスアントロン化合物等を用いることも好ましい。またこれらは必要に応じて二種以上混合して用いてもよい。

【0115】電荷発生層の膜厚は、0.05~2μm程度が適当であり、好ましくは0.1~1μmとする。電荷発生層は溶剤に樹脂バインダーと共に、電荷発生物質を分散または相溶し、これを基体上にもしくは下引層上に、塗布・乾燥することによって形成する。このような樹脂バインダーとしては、ポリスチン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリルニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、フェノキシ樹脂、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、ブタジエンゴム、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂等の、熱可塑性または熱硬化性樹脂、また高分子有機半導体、例えばポリ-N-ビニルカルバゾール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのバインダー樹脂は単独または混合して用いられる。電荷発生物質とバインダー材料の使用割合は、重量比で100:0~100:50が好ましい。

【0116】上記溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、ジクロルベンゼン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、エチルアルコール、メチルアルコール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどがあげられるが、これらに限定されない。これら溶剤も単独または混合して用いることができる。

【0117】また、電荷ブロッキング性を向上させるために、感光層と基板の間に下引き層を設けることが好ま

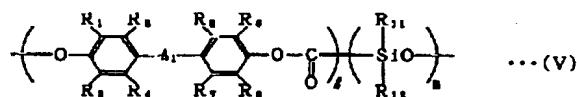
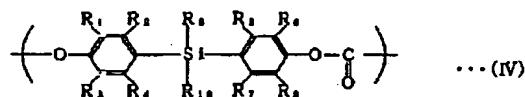
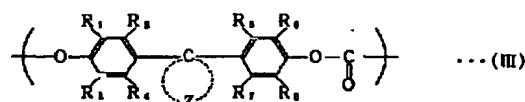
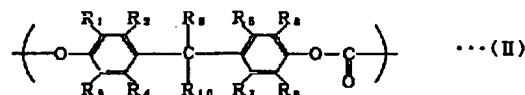
しい。このような下引き層は、一般には樹脂を主成分とする。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂やシランカップリング剤や有機キレート化合物等よりなるセラミック系などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0118】下引き層の上（基板と接する面の反対側の面上）には感光層を設ける。感光層は、单層構造でも積層構造でもよいが、電荷発生層と電荷移動層とを有する、いわゆる機能分離型の積層構造を採用することが好ましい。

【0119】電荷移動層は、電荷移動物質（CTM）と粘度平均分子量が1万以上7万以下、より好ましくは3万以上5万以下のポリカーボネート（R）を有し、その組成比（CTM/R）が重量比で4/10以上10/1以下、より好ましくは5/10以上9/10以下であること以外は特に限定されない。ポリカーボネートは各種骨格を含むものが知られているが、それら公知のポリカーボネートすべてを使用できる。例えば、下記一般式II、一般式III、一般式IVおよび一般式Vで示される構造単位を主要繰返し単位として有する重合体または共重合体から選ばれる少なくとも一種を含有するポリカーボネート樹脂を採用できる。

【0120】

【化2】



【0121】【一般式IIのR₁~R₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基またはアリール基を、R₉、R₁₀は水素原子、低級アルキル基、またはアリール基を表わす。但しR₁~R₈のうち少なくとも1つがハロゲン原子、低級アルキル基またはアリール基で

あるか、もしくは、 R_9 、 R_{10} のうち少なくとも1つが炭素数3以上の低級アルキル基またはアリール基である。】

【0122】さらに、一般式III、一般式IVおよび一般式Vの中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子または低級アルキル基、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、水素原子、低級アルキル基またはアリール基を表す。Zは炭素環または複素環を形成するに必要な原子群、A1は $-C(R_{13})(R_{14})-$ 、 $-Si(R_{15})(R_{16})-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ または $-(CH_2)_n-$ （但し、nは2以上の整数、 R_{13} および R_{14} は互いに結合して炭素環または複素環を形成し、 R_{15} および R_{16} はそれ置換、無置換のアルキル基またはアリール基、1およびmは $1(1+m)=0, 1 \sim 0, 9$ を表す。）等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0123】トナー（またはトナー組成物）の粘度平均分子量は、サンプル6.0(g/1)のジクロロメタン溶液を調整し、20°Cで測定される ηSP （高分子希薄溶液の比粘度）から次式(4)により求められる。

$$\eta SP/C = [\eta] (1 + K' \eta SP) \quad \dots \quad (4)$$

C : ポリマー濃度(g/1)、 $K' = 0.28$ 、 $K = 1.23 \times 10^{-3}$

$\alpha = 0.83$ 、 $[\eta]$: 極限粘度、 Mv : 粘度平均分子量

【0124】CTMとしては、例えばカルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルビレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。またこれらは単独でも、二種以上の混合で用いてもよい。電荷移動層膜厚は、10~35μm、より好ましくは25μm~35μmであることが望ましい。

【0125】一方、電荷輸送物質としてはヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジジン化合物、アシン化合物等の様々な化合物であって、電荷輸送物質自体のイオン化ポテンシャルが、高いものを選択することが好ましい。しかし、ブタ

ジエン系化合物あるいはピラゾリン系化合物が相対的に低いイオン化ポテンシャルを有する傾向にあるが、イオン化ポテンシャルは、置換基にも影響を受けるので、置換基の種類も考慮に入れて、電荷輸送物質を選択する必要がある。置換基としては、ニトロ基またはハロゲン原子等の電子受容性基が、イオン化ポテンシャルを大きくする傾向にある。

【0126】電荷移動層としてのイオン化ポテンシャルの値は5.2eV~6.2eV、より好ましくは5.4eV~6.0eVであることが望ましい。イオン化ポテンシャルは、表面分析装置(AC-1;理研計器社製)で測定した値を用いた。

【0127】また感光体表面の純水に対する接触角は85°以上、より好ましくは90°以上であることがより好ましい。感光体表面の純水に対する接触角は、接触角計CA-W型(協和界面科学(株)製)を用いて、液滴法で測定した。

【0128】また繰り返し使用した際の疲労劣化を少くするために、あるいは耐久性を向上させるために、感光体の各層いずれにでも、従来公知のヒンダードアミンやヒンダードフェノール類に代表される酸化防止剤、紫外線吸収剤、電子受容性物質、表面改質剤、可塑剤等、環境依存性低減剤などを、必要に応じて適正量添加して用いることができる。特に電荷輸送層に添加する添加剤としては、酸化防止剤の添加がイオン化ポテンシャルの調整に有効であり、酸化防止剤を添加することにより、イオン化ポテンシャルを高くすることが可能となる。

【0129】また、通常の電荷移動層の上に電荷移動層よりも耐摩耗性の優れた保護層や、シリカや酸化チタンのような無機微粒子を樹脂中に添加、分散させた保護層等を設けてもよい。

【0130】層形成には塗布する方法が最も一般的であり、塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ブレードコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、カーテンコーティング法および円型量規制型コーティング法等を用いることができる。

【0131】また、適宜電荷輸送層を設ける。電荷輸送層は電荷輸送物質、バインダー樹脂および必要ならば可塑剤、レベリング剤を適当な溶媒に溶解し、これを電荷発生層上に塗布し乾燥することにより形成される。電荷輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- γ -カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ビレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルビレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 α -スチ

ルベン誘導体等の電子供与性物質が挙げられる。

【0132】以上の電荷輸送物質を相溶ないし分散させた電荷移動層のバインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。これらは、単独で用いても混合して用いてもよい。

【0133】電荷輸送層を形成するための溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、モノクロルベンゼン、1, 2-ジクロロエタン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンおよびこれらの混合溶媒が望ましい。電荷輸送層の膜厚は10~35μmであることが好ましい。また、必要に応じて通常の感光層以外に保護層等を設けてもよい。

【0134】上記ブラシ(クリーニングブラシ)の構成素材は任意のものを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高い繊維形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えはレーヨン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル酸樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリビニルアセタール(例えはポリビニルブチラール)等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの樹脂は単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。特に、好ましくはレーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレンである。また、上記クリーニングブラシは、導電性のものでも絶縁性のものでもよく、構成素材にカーボン等の低抵抗物質を含有させ、任意の抵抗に調整したもの等が使用できる。

【0135】ブラシに用いられる支持体としては、主としてステンレス、アルミニウム等の金属、紙、プラスチック等が用いられるが、これらにより限定されるものではない。ブラシの単繊維太さは、6~30デニール、繊維密度は4.5×102~15.5×102f/cm²

が好ましいが特に限定するものではない。ここで「デニール」とは、ブラシを構成する繊維の長さ9000mの重量をg(グラム)単位で測定した数値である。またブラシの構成は、円柱状の支持体の表面に接着層を介してファーブラシを設置した構成であることが好ましい。また、必要に応じて、ブラシローラーに付着したトナーおよび異物をブラシからはたき落とすための部材(フリッカー)を設けても良い。

【0136】上記弹性体ゴムブレードは、支持部材上に自由端を持つように設けた構成であることが好ましいが、これに限定されない。弹性体ゴムブレードの自由端は、感光体ドラムの回転方向と反対側(カウンター)に圧接することが好ましい。弹性体ゴムブレードの、ゴム硬度はJIS A 60~70°、反発弾性は30~70%、ヤング率は30~60kgf/cm²、厚さは1.5~3.0mm、自由長は7~12mm、感光体への押圧力は15g/cm以下のが好ましい。

【0137】本発明に用いる画像形成プロセスは、これまでの電子写真プロセス等、条件を満たす公知のプロセスすべてを使用することができる。また、トナー単色によるプロセスだけでなく、2色以上の複数色トナーを用いたカラー画像形成プロセスにも当然に適用できる。画像読み取り時に色分解された各分解色ごとの信号を、帯電、レーザー光露光による画像書き込みとそれに対応するカラートナーが現像されるというプロセスを繰り返し、イエロー、マゼンタ、シアン、黒トナーの4色トナー像が、感光体上あるいは転写材に形成し、一括あるいは順次記録紙に転写されるものでも良い。また、トナー像の形成方法、記録材への転写方法も異なるものであってもよい。また、上記の他、予め画像情報をROM、フロッピー(登録商標)ディスク等の画像メモリに記憶させ、必要に応じて画像メモリ内の情報を取り出して、画像形成部に出力させることができる。従って、画像読み取り部を持つものだけでなく、コンピュータ等からの情報をメモリに記憶させ画像形成部へ出力させる装置も、本発明の画像形成装置に含まれる。これらの最も一般的なものとして、LEDプリンタやLBP(レーザービームプリンタ)がある。

【0138】(実施例)以下に実施例および比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準である。評価結果は表1に示した。

【0139】(実施例1)<感光体の作製>80mmΦのアルミニウムドラム上にアルコール可溶性ナイロン(ポリアミド樹脂:商品名、CM8000東レ社製)を約0.2μm下引層として浸漬塗工し、その上に下記電荷発生層塗工液を浸漬塗工し、110°Cで10分間加熱乾燥して約0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0140】[電荷発生層用塗工液]Φ15cmのガラ

スポット中に容積1/2の量のφ1 cmの焼結酸化ジルコニウムボール(YTZ ボール)とポリビニルブチラル(商品名 XYHL)の2部シクロヘキサン溶液300部とY型チタニルフタロシアニンを12部投入して72時間ミリングした。さらに500部のメチルエチルケトンを追加投入してさらに24時間ミリングして電荷発生層塗工とした。

【0141】次に電荷発生層の上に下記電荷移動層塗工液を浸漬塗工し、130°Cで30分間加熱乾燥して30 μmの電荷移動層を形成した。

〔電荷移動層塗工液〕

ポリカーボネート(粘度平均分子量 4万)	100部
シリコーンオイル	0.3部
塩化メチレン	800部

【0144】

〔現像剤の作製〕

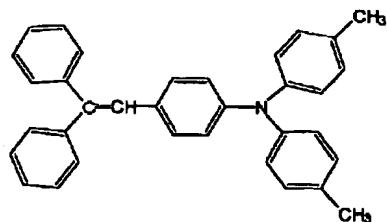
〔トナー用母剤着色粒子〕

水	1200部
フタロシアニングリーン含水ケーキ(固形分30%)	200部
カーボンブラック(MA60 三菱化学社製)	540部
上記組成の粒子をフランジャーでよく攪拌した。ここに、エポキシポリオール樹脂(数平均分子量(Mn) ; 3800、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn) ; 3.9、ガラス転移温度(Tg) ; 59°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン	1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターbatch顔料を得た。
上記エポキシポリオール樹脂	100部
上記マスターbatch	8部
帯電制御剤(オリエント化学社製、ボントロンE-84)	2部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機(I式ミル;日本ニューマチック工業社製)と旋回流による風力分級(DS分級機;日本二

【0142】

〔化3〕



70部

【0143】

ポリカーボネート(粘度平均分子量 4万)	100部
シリコーンオイル	0.3部
塩化メチレン	800部

【0145】

ューマチック工業社製)を行い、体積平均径8.5 μmのブラック色の着色粒子を得た。

【0146】

水	600部
Pigment Yellow 17含水ケーキ(固形分50%)	1200部
上記材料をフランジャーでよく攪拌する。ここに、エポキシポリオール樹脂(数平均分子量(Mn) ; 3800、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn) ; 3.9、ガラス転移温度(Tg) ; 59°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン100	0部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールで2バスし、マスターbatch顔料を得た。
上記エポキシポリオール樹脂	100部
上記マスターbatch	8部
帯電制御剤(オリエント化学社製、ボントロンE-84)	2部

【0147】

水	600部
Pigment Red 57含水ケーキ(固形分50%)	1200部
上記材料をフランジャーでよく攪拌した。ここに、エポキシポリオール樹脂(数平均分子量(Mn) ; 3800、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn) ;	3.9、ガラス転移温度(Tg) ; 59°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン100
0部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、	5 μmのイエロー色の着色粒子を得た。
帯電制御剤(オリエント化学社製、ボントロンE-84)	2部

【0148】

水	600部
Pigment Red 57含水ケーキ(固形分50%)	1200部
上記材料をフランジャーでよく攪拌した。ここに、エポキシポリオール樹脂(数平均分子量(Mn) ; 3800、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn) ;	3.9、ガラス転移温度(Tg) ; 59°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン100
0部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、	0部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、

圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パススマスター・バッチ顔料を得た。

上記エポキシポリオール樹脂

上記マスター・バッチ

帶電制御剤（オリエント化学社製）

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い体積平均径8.5

水

Pigment Blue 15: 3含水ケーキ（固形分50%）

上記材料をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、エポキシポリオール樹脂（数平均分子量（Mn）：3800、重量平均分子量／数平均分子量（Mw/Mn）：3.9、ガラス転移温度（Tg）：59°C）1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン100

上記エポキシポリオール樹脂

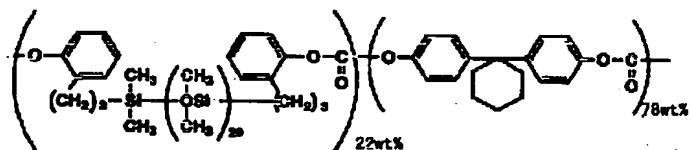
上記マスター・バッチ

帶電制御剤（オリエント化学社製）

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、体積平均径8.5μmのシアニン色の着色粒子を得た。

【0152】〔外添剤との混合〕得られた4色の着色粒子100重量部と疎水性シリカH 2000（一次粒子の平均粒子径10nm、クラリアントジャパン）1.0重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き50μmの篩を通過させる事により凝集物を取り除く事により電子写真用トナーを得た。該トナーの平均円形度は0.95、円形度が0.93未満の範囲にある粒子が10個数%含有し、個数頻度（%）のピークは円形度0.96であった。

【0153】〔キャリアとトナーの混合〕シリコーン樹脂により0.3μmの平均厚さでコーティングされた平均粒径50μmのフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー5重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。



... (VII)

【0158】（実施例4）感光体の電荷移動層（CL）の膜厚を11μmに変えたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0159】（実施例5）トナーの疎水性無機微粒子による被覆率が33%になるように、請求項1の条件範囲内でトナーの体積平均粒径、疎水性無機微粒子の一次粒

【0149】

100部

8部

2部

ポントロンE-84) μmマゼンタ色の着色粒子を得た。

【0150】

600部

1200部

0部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パススマスター・バッチ顔料を得た。

【0151】

100部

8部

2部

ポントロンE-84)

【0154】<画像形成装置>上記のようにして作製された感光体および現像剤を、4色の現像部が2成分系現像剤を1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザー複写機「マジオカラー2800」（リコー社製）を改造した装置を用いて評価した。評価機は感光体上の静電潜像の極性と現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0155】（実施例2）感光体の電荷移動層に添加する酸化防止剤の種類と量を変化させることで、電荷移動層のイオン化ボテンシャルを5.7eVに調整した以外は実施例1と同様に行った。

【0156】（実施例3）感光体の電荷移動層のポリカーボネート樹脂を純水に対する接触角95°であるシロキサン共重合ポリカーボネート（粘度平均分子量4万、下記VI）に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0157】

【化4】

径、添加量を調整したこと以外は実施例1と同様に行つた。

【0160】（実施例6）トナーの疎水性無機微粒子による被覆率が140%になるように、請求項1の条件範囲内でトナーの体積平均粒径、疎水性無機微粒子の一次粒径、添加量を調整したこと以外は実施例1と同様に行

った。

【0161】(実施例7)トナーの外添剤を、アルミナAl oxide-C(日本エロジル社製;一次粒子径13nm)をヘキサメチルジシラザンで疎水化処理した外添剤に変更したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0162】(実施例8)着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカH 2000(一次粒子の平均粒子径10nm、クラリアントジャパン)0.5重量部と二酸化チタンSMT-150AI(一次粒子の平均粒子径15nm、ティカ)0.6重量部を混合したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0163】(実施例9)着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカH 2000(一次粒子の平均粒子径10nm、クラリアントジャパン)0.2重量部と、シリカ(OX-50、日本エロジル社製、一次粒子径40nm,)30重量部に300csのポリジメチルシロキサン3.0重量部を100°Cで加熱して疎水化処理したシリカ1重量部、二酸化チタンSMT-150AI(一次粒子の平均粒子径15nm、ティカ)0.3重量部を混合したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0164】(実施例10)トナーの凝集度が10になるようにトナーの外添剤の量を調整する以外は実施例1と同様に行った。

【0165】(実施例11)トナーの凝集度が60になるようにトナーの外添剤のシリカの量を調整したこと以外は実施例1と同様に行った。なお、シリカにはH 2000だけでなく、OX-50(日本エロジル社製、一次粒子径40nm,)30重量部に粘度300csのポリジメチルシロキサン3.0重量部を100°Cで加熱して疎水化処理したシリカを新たに添加した。

【0166】(実施例12)トナーの樹脂としてポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、数平均分子量Mn:45000、重量平均分子量/数平均分子量Mw/Mn:4.0、ガラス転移温度Tg:60°C)を用いたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0167】(比較例1)感光体の電荷移動層に用いるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量を8000にしたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0168】(比較例2)感光体の電荷移動層に用いるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量を8万にしたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0169】(比較例3)電荷移動物質(CTM)とポリカーボネート(R)の組成比(CTM/R比)を重量比で3/10としたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0170】(比較例4)電荷移動物質(CTM)とポリカーボネート(R)の組成比(CTM/R比)を重量比で11/10としたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0171】(比較例5)着色粒子100重量部に対

し、疎水性無機微粒子の添加量を0.03重量部混合したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0172】(比較例6)着色粒子100重量部に対し、疎水性無機微粒子の添加量を3.5重量部混合したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0173】(比較例7)疎水性無機微粒子の一次粒子の平均粒子径を120nmとしたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0174】(比較例8)トナーの体積平均粒径を16.8μmしたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0175】(比較例9)トナーの平均円形度を0.92になるように粉碎条件を変化させて調整したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0176】(比較例10)トナーの円形度が0.93未満の範囲にある粒子が43個数%含有するように粉碎条件を変化させて調整したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0177】(比較例11)トナーの円形度の個数頻度(%)ピークが0.92になるように粉碎条件を変化させて調整したこと以外は実施例1と同様に行った。

【0178】<評価条件>いずれの項目も7%と50%の画像面積の画像チャートを1万枚ごとに交互に、10万枚ランニング出力した後に画像品質を評価した。

1) フィルミング性

高温高湿環境(30°C、80%RH)でさらに5000枚ランニング出力した後の感光体の表面観察からフィルミングの状態を目視で評価した。

○: 良好、×: 多発した

2) 減耗量

10万枚ランニング出力した後の感光体ドラムの膜厚を測定し、初期との差から減耗膜厚を算出した。減耗膜厚が0.50μm以下を○、0.51~2.00μmを○、2.01μm以上を×とした。

3) 画像評価

10万枚ランニング出力した後の画像サンプルを見て地カブリ、中間調画像での白スジや黒スジ、濃淡ムラ等の感光体劣化による画像欠陥の有無および、画像濃度、細線再現性、画像ボケ、画像の鮮やかさ、画像(文字細線)中抜け等を調べた。それらを総合的に判断し、画像欠陥も少なく画質が特に優れるものを○、優れるものを○、少し劣るものを△、極めて劣るものを×とした。結果を表1に示した。

【0179】

【表1】

表1 評価結果

	フィルミング性	減耗量	画像評価
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	◎
実施例3	○	○	○○
実施例4	○	○	○○
実施例5	○	○	○○
実施例6	○	○	○○
実施例7	○	○○	○○
実施例8	○	○○	○○
実施例9	○	○○	○○
実施例10	○	○○	○○
実施例11	○	○○	○○
実施例12	○	○○	○○
比較例1	○	×	×
比較例2	×	○	×
比較例3	○	×	×
比較例4	×	○	×
比較例5	×	○	×
比較例6	×	×	△
比較例7	○	×	×
比較例8	○	×	△
比較例9	×	×	×
比較例10	×	×	×
比較例11	×	×	×

【0180】(実施例13)

<感光体の作製> 80 mm φ のアルミニウムドラム上にアルコール可溶性ナイロン(ポリアミド樹脂:商品名、CM8000東レ社製)を約0.2 μm下引層として浸漬塗工し、その上に下記電荷発生層塗工液を浸漬塗工し、110°Cで10分間加熱乾燥して約0.2 μmの電荷発生層を形成した。

【0181】〔電荷発生層用塗工液〕 φ15 cm のガラススポット中に容積1/2の量のφ1 cm の焼結酸化ジルコニアムボール(YTZボール)とポリビニルブチラル(商品名XYHL)の2部シクロヘキサン溶液300部とY型チタニルフタロシアニンを12部投入して72時間ミリングした。さらに500部のメチルエチルケトンを追加投入してさらに24時間ミリングして電荷発生層塗工とした。

【0182】〔電荷移動層塗工液〕 次に、下記構造式VI Iで示される電荷移動物質と下記構造式VIIIで示された粘度平均分子量5万であるバインダー樹脂(R)とをD/R=5/10 固形分濃度15% (溶媒: 塩化メチレン溶液)となるように調整した後シリコンオイル(KF-50、信越シリコン社製)を0.1% (対R比) 加えた電

<現像剤の作製>

〔トナー用母剤着色粒子〕

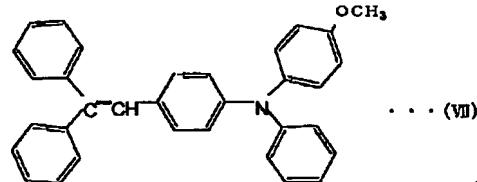
- ポリエステル樹脂
- スチレン-メチルアクリレート共重合体
- カルナウバワックス
- カーボンブラック
- 含金属モノアゾ染料

上記組成の混合物をヘンシェルミキサーで十分攪拌混合した後、ロールミルで130~140°Cの温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミルによる衝突板方式の粉碎機(I式ミル; 日本ニューマチック工業社製)と旋回流による風力分級

荷移動層用塗布液(溶媒: 塩化メチレン溶液)を電荷発生層上に浸漬塗工および加熱乾燥して約22 μmの電荷移動層を形成して電子写真感光体を作成した。

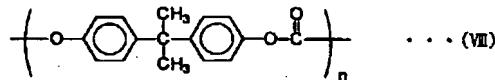
【0183】

【化5】



【0184】

【化6】



【0185】次に上記電子写真感光体を通常のカールソンプロセスによる下記仕様の複写機に搭載して10万枚の複写テストを行ない画像評価および複写テスト前後の感光層膜厚を溝電流式膜厚計で測定した。

(複写機仕様)

クリーニングブレードについて

材質 : ポリウレタン系樹脂

反発弹性 : 50%

硬度 : 70°

当接角 : 20°

クリーニングブラシについて

材質 : アクリル系樹脂

コピースピード : 40枚/分

【0186】また、上記仕様の複写機から帶電器、現像器、転写器、クリーニングブラシを取り除きトルクメーターを取り付けた改造機に複写テスト前の電子写真感光体を装着した後電子写真感光体上に現像剤の薄層を設け露光、通紙無しにクリーニングブレードのみ当接させて電子写真感光体を回転させ検知したトルクより表面摩擦係数を求めた。

【0187】

80部

20部

5部

8部

3部

(DS分級機; 日本ニューマチック工業社製)を行い、体積平均径8.5 μmのトナー母体を得た。

【0188】〔外添剤との混合〕 得られた母体100重量部とジクルロジメチルシラン処理された疎水性シリカR972(一次粒子の平均粒子径16 nm、日本エアロ

ジル) 1.0重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き $50\mu\text{m}$ の篩を通過させる事により凝集物を取り除く事により電子写真用トナーを得た。該トナーの平均円形度は0.95、円形度が0.93未満の範囲に

〔キャリア、現像剤の作製〕

シリコーン樹脂溶液
カーボンブラック
トルエン

これらの処方をホモミキサーで30分分散して被覆層形成液を調製した。これを体積平均粒径 $50\mu\text{m}$ のフェライト1000部の表面に、流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成しキャリアを作製した。上記のように作製したトナー5部とキャリア100部を容器が転動して攪拌される型式のターブラミキサーを用いて均一混合し帯電させて、二成分現像剤を得た。

【0190】(実施例14)シリコンオイルの添加量を2%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成し評価を行なった。

【0191】(実施例15)シリコンオイルの添加量を0.05%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成し評価を行なった。

【0192】(実施例16)シリコンオイルの添加量を5%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成し評価を行なった。

【0193】(実施例17)フッ素系界面活性剤(ディフェンサMCF300、大日本インキ社製)を0.1% (対R比) 加えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成し評価を行なった。

【0194】(実施例18)フッ素系界面活性剤の添加量を1%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成し評価を行なった。

【0195】(実施例19)フッ素系界面活性剤の添加量を0.05%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成し評価を行なった。

【0196】(実施例20)フッ素系界面活性剤の添加量を2%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成し評価を行なった。

【0197】(実施例21)感光体の電荷移動層(CTL)の膜厚を $11\mu\text{m}$ に変えること以外は実施例13と同様に行なった。

【0198】(実施例22)実施例13においてトナーの疎水性無機微粒子による被覆率が33%になるよう、請求項1の条件範囲内でトナーの体積平均粒径、疎水性無機微粒子の一次粒径、添加量を調整した。

【0199】(実施例23)実施例13においてトナーの疎水性無機微粒子による被覆率が14.0%になるよう、請求項1の条件範囲内でトナーの体積平均粒径、疎水性無機微粒子の一次粒径、添加量を調整した。

【0200】(実施例24)着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカR972(一次粒子の平均粒子径 16nm 、日本アエロジル)0.5重量部と二酸化チタンMT-150AFM(一次粒子の平均粒子径 15nm 、ティカ)0.6重量部を混合すること以外は実施例13と同様にして行った。

ある粒子が10個数%含有し、個数頻度(%)のピークは円形度0.96であった。

【0189】

100部
4部
100部

nm 、日本アエロジル)0.5重量部と二酸化チタンMT-150AFM(一次粒子の平均粒子径 15nm 、ティカ)0.6重量部を混合すること以外は実施例13と同様にして行った。

【0201】(実施例25)着色粒子100重量部に対し、ヘキサメチレンジシラザンで処理された疎水性シリカH2000(一次粒子の平均粒子径 10nm 、クラリアントジャパン)0.2重量部と疎水性シリコンオイル処理シリカRY50(一次粒子の平均粒子径 40nm 、日本アエロジル)1重量部、(二酸化チタンMT-150AFM(一次粒子の平均粒子径 15nm 、ティカ)0.3重量部を混合すること以外は実施例13と同様にして行った。

【0202】(実施例26)クリーニング工程においてブラシを追加した以外は実施例13と同様にして行った。

【0203】(比較例12)着色粒子100重量部に対し、疎水性無機微粒子の添加量を0.03重量部混合すること以外は実施例13と同様にして行った。

【0204】(比較例13)着色粒子100重量部に対し、疎水性無機微粒子の添加量を2.5重量部混合すること以外は実施例13と同様にして行った。

【0205】(比較例14)疎水性無機微粒子の一次粒子の平均粒子径を 120nm とする以外は実施例13と同様にして行った。

【0206】(比較例15)トナーの体積平均粒径を $12\mu\text{m}$ (平均円形度は0.935、円形度が0.93未満の範囲にある粒子が27個数%含有し、個数頻度(%)のピークは円形度0.945)とする以外は実施例13と同様にして行った。

【0207】(比較例16)シリコンオイルの添加量を0.01%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成評価を行なった。

【0208】(比較例17)シリコンオイルの添加量を1.0%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプルを作成しようとしたが、塗工液が白濁したためサンプルが作成できなかった。

【0209】(比較例18)シリコンオイルの添加無しにフッ素界面活性剤を0.1%加えた以外は実施例13と同様にしてサンプル作成評価を行なった。

【0210】(比較例19)フッ素界面活性剤の添加量を5%に変えた以外は実施例13と同様にしてサンプル

を作成しようとしたが、塗工液が白濁したためサンプルが作成できなかった。

【0211】(比較例20)トナーの平均円形度を0.92になるように粉碎条件を変化させて調整した以外は実施例13と同様にして行った。

【0212】(比較例21)トナーの円形度が0.93未満の範囲にある粒子が43個数%含有するように粉碎条件を変化させて調整した以外は実施例13と同様にして行った。

【0213】(比較例22)トナーの円形度の個数頻度(%)ピークが0.92になるように粉碎条件を変化させて調整した以外は実施例13と同様にして行った。

【0214】(比較例23)弾性ゴムブレードの当接方法を感光体の回転方向に対してカウンター方向からトレイン方向に変えた以外は実施例13と同様にして行った。

【0215】<画像形成装置>(評価)

上記のように作製した現像剤、トナーおよび感光体を(株)リコー製複写機magio 6550に搭載して評価を行なった。評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。いずれの項目も6%画像面積の画像チャートを10万枚ランニング出力した後に画像品質を評価した。

1) 減耗性

10万枚ランニング出力した後の感光体ドラムの膜厚を測定し、初期との差から減耗膜厚を算出した。

◎: 0.5 μm以下、○: 0.5~4.0 μm、×: 4 μm以上とした。

2) 画像評価

10万枚ランニング出力した後の画像サンプルを見て地カブリ、中間調画像での白スジや黒スジ、濃淡ムラ等の感光体劣化による画像欠陥の有無および、画像濃度、細線再現性、画像の鮮やかさ等を調べ、それらを総合的に判断した。

◎: 特に優れる、○: 優れるものを、△: 少し劣る、×: 極めて劣るものをとした。

3) フィルミング

高温高湿環境(30°C, 80%RH)でさらに1000枚ランニング出力した後の感光体の表面観察からフィルミングの状態を目視で評価した。

◎: 極めて良好 ○: 良好、×: 変色あり(多発)とした。

【0216】評価結果を表2に示す

【0217】

【表2】

	シリコンオイル添加量(%)	フッ素界面活性剤添加量(%)	μ	摩耗性	画像評価	フィルミング
実施例13	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例14	2	なし	0.81	○	○	○
実施例15	0.06	なし	1.2	○	○	○
実施例16	5	なし	0.76	○	○	○
実施例17	0.1	0.1	0.73	○	○	○
実施例18	0.1	1	0.68	○	○	○
実施例19	0.1	0.06	0.49	○	○	○
実施例20	0.1	2	0.67	○	○	○
実施例21	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例22	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例23	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例24	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例25	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例26	0.1	なし	0.94	○	◎	◎
比較例12	0.1	なし	0.94	○	×	×
比較例13	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例14	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例15	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例16	0.01	なし	1.72	×	×	○
比較例17	10	—	—	—	—	—
比較例18	なし	0.1	1.81	×	×	○
比較例19	0.1	5	—	—	—	—
比較例20	0.1	なし	0.94	×	×	×
比較例21	0.1	なし	0.94	×	×	×
比較例22	0.1	なし	0.94	×	×	×
比較例23	0.1	なし	0.94	○	○	×

【0218】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、感光体面にトナー等のフィルミングを起こさず、クリーニング除去しても、感光体面の減耗が極めて

少なく、傷が付きにくく、感光体を痛めることのない、画像欠陥の少ない高画質な画像形成方法およびそのためのトナー、感光体を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
G 03 G	1 0 4	G 03 G	1 0 4 B
5/05		5/05	
9/087		9/08	3 3 3
21/10		21/00	3 1 4
			3 1 8

(72)発明者 中井 洋志 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内	F ターム(参考) 2H005 AA01 AA08 CA07 CB07 CB13 DA07 EA05 EA10
(72)発明者 樋口 博人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内	2H068 AA03 AA06 AA08 AA14 AA28 AA33 AA35 BA60 BB25 BB34 BB52 BB54 FB07 FC15 2H134 GA01 GB02 GB08 HB00 HD05 HD19 KD05 KG07 KG08 KH01